

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

---

# الفصل الثاني عشر

## الخلايا العكسية وغير عكسية

### 12<sup>th</sup> Chapter

### Reversible and Irreversible Cells

**الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية**

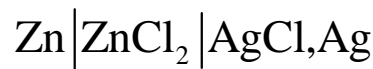
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**الفصل الثاني عشر****الخلايا العكسية وغير عكسية****Reversible and Irreversible Cells**

من الديناميكا الحرارية فإن الشروط اللازمة للعمليات العكسية هي :  
(أ) أن يكون الفرق بين القوة العاملة والقوة المضادة صغيراً.  
(ب) يمكن عكس التغير الذي يحدث في الإتجاه المباشر وذلك عندما تكون القوة المضادة أكبر قليلاً من القوة العاملة.  
وعلى ذلك فإنه إذا انطبقت تلك الشروط على أية خلية سميت هذه **الخلية بالخلية العكسية** وبذلك يمكن استخدام جهد هذه الخلية في الديناميكا الحرارية. وعندما لا تنطبق هذه الشروط على الخلية سميت بالخلية الغير عكسية ولا يمكن استخدام جهد هذه الخلية في الديناميكا الحرارية.

**مثال توضيحي لخلية عكسية وغير عكسية****▪ خلية عكسية**

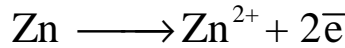
نعتبر خلية مؤلفة من قطب الخارصين وقطب الفضة المغطى بكلوريد الفضة المغمورين في محلول من كلوريد الخارصين



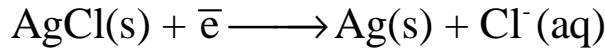
### الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

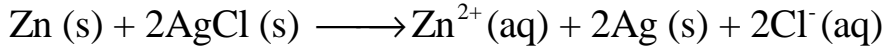
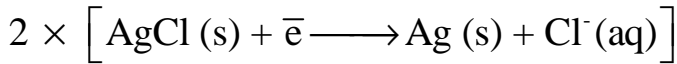
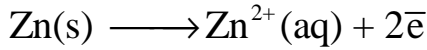
إذا وصل كل من القطبين بسلك خارجي فإنه يلاحظ أن تياراً من الإلكتروليت يسير من قطب الخارصين إلى قطب الفضة – كلوريد الفضة، وخلال مرور ذلك التيار الكهربائي فإن التفاعل الذي يتم عند قطب الخارصين هو :



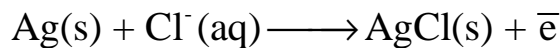
والتفاعل الذي يتم عند قطب الفضة – كلوريد الفضة هو :



ويكون التفاعل الكلي الذي يتم في الخلية هو :



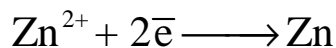
ويستمر هذا التفاعل أيضاً إذا أدمج في هذه الخلية جهد آخر خارجي ويكون أقل قليلاً من جهدها. أما إذا زاد الجهد الخارجي عن جهد الخلية بمقدار صغير فإن تيار الإلكتروليت سوف يسير من قطب الفضة – كلوريد الفضة إلى قطب الخارصين ويكون التفاعل الحادث عند قطب الفضة – كلوريد الفضة :



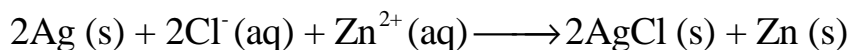
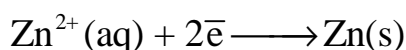
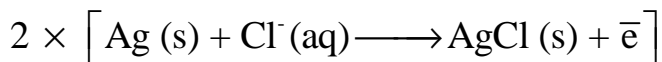
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

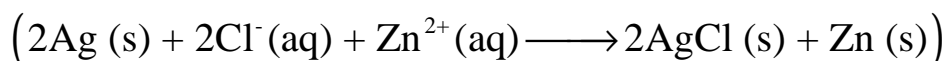
والتفاعل الحادث عند قطب الخارصين :



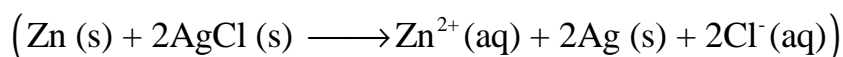
وبذلك يكون التفاعل الكلي للخلية هو :



وعلى هذا يكون التفاعل النهائي في هذه الحالة :



عكس التفاعل الأول :



وبذلك تنطبق الشروط السابقة (أ، ب) للخلية العكسية على الخلية

( $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2|\text{AgCl,Ag}$ ) وبالتالي فهي خلية عكسية ويمكن معالجتها

بطرق الديناميكا الحرارية المختلفة.

## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

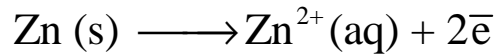
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

## ■ خلية غير عكسية

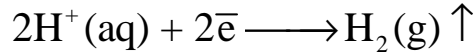
إذا اعتبرنا خلية تتألف من قطب الخارصين والفضة مغمورين في حامض الكبريتيك :



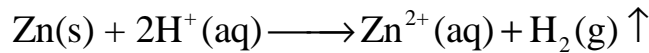
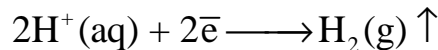
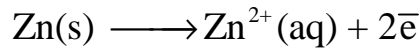
فإنه عند توصيل كل من القطبين بسلك خارجي فإن قطب الخارصين سوف يذوب ويتصاعد غاز الهيدروجين عند القطب الآخر. ويكون التفاعل الذي يتم عند قطب الخارصين :



والتفاعل عند قطب الفضة :



ويكون التفاعل الكلي هو :

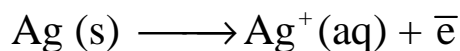


ويستمر هذا التفاعل إذا وصلت هذه الخلية بجهد آخر مضاد لها ويكون أقل قليلاً من جهدها. إما إذا زاد الجهد المضاد ولو قليلاً عن

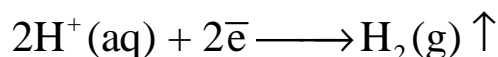
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

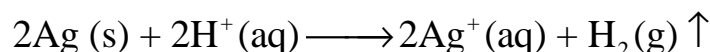
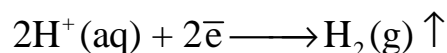
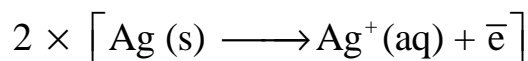
جهد الخلية العاملة فإن التفاعل الذي يتم عند قطب الفضة هو ذوبان الفضة :



وعند قطب الخارصين يتصاعد غاز الهيدروجين :



ويكون التفاعل الكلي هو :



ويتضح من التفاعلين  $(\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \uparrow)$

و  $(2\text{Ag (s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \uparrow)$  أن هذه الخلية لا

تنطبق عليها شروط الخلية العكسية وبذلك تكون هذه الخلية غير

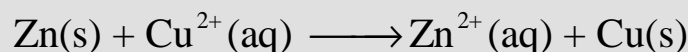
عكسية ولا يمكن معالجتها بطرق الديناميكا الحرارية المختلفة.

## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

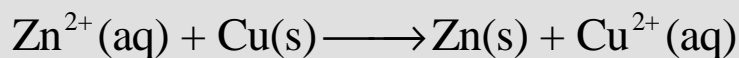
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

## مزید من القراءة

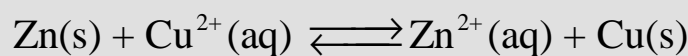
القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال تساوي (1.1 V) والتفاعل داخل الخلية هو :



وإذا أثرت قوة دافعة كهربائية عكسية على هذه الخلية مقدارها (1.09) V فإن التفاعل داخل الخلية يتوقف، ولكن إذا زادت عن (1.09) V نلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :



وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية. وبالتالي فإن التفاعل يمكن أن يمثل بسهمين متعاكسين للدلالة على أن هذا التفاعل عكسي :



وهناك بعض الخلايا التي إذا أثرت عليها قوة دافعة كهربائية أكبر من القوة الدافعة الكهربائية للخلية فإنها لا تنعكس وتعطي نواتج جديدة، وتكون الخلية في هذه الحالة غير عكسية.

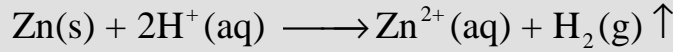
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

## مثال لخلية غير عكسية :

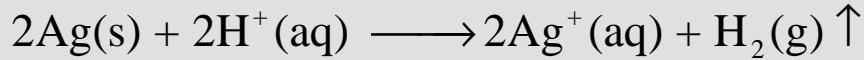


التفاعل داخل الخلية :



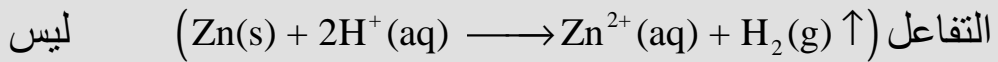
بمعنى أن الذي يتأكسد هو قطب الخارصين (Zn) بينما قطب الفضة (Ag) يمثل المهبط الذي يحدث عنده اختزال أيونات الهيدروجين.

ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلى من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :



وبالتالي فإن المصعد يصبح قطب الفضة فيتناحل، بينما قطب الخارصين فيمثل المهبط الذي يحدث على سطحه اختزال أيونات الهيدروجين.

وبالتالي فإن



بالتفاعل العكسي.

**الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

**مزيد من القراءة****الخلايا العكسية وغير العكسية**

(Reversible and Irreversible Cells)

العملية العكسية (reversible process) هي تلك العملية التي تكون فيها قيمة القوة الدافعة لحدوثها وقيمة القوة الدافعة لعكس حدوثها (أو لحدوث عكسها) مختلفتين بمقادير طفيفة جداً، بحيث يؤدي الإنخفاض أو الارتفاع الطفيف في قيمة أي منها إلى جعل التغير ممكن الحدوث في اتجاه معين أو بعكس ذلك الإتجاه. ولذلك فإن الخلايا الكهروكيميائية من هذه الناحية نوعان :

**الأول :** هو الخلايا الكهروكيميائية التي تكون العملية أو العمليات الحادثة فيها هي عمليات غير عكسية.

**الثاني :** هو الخلايا الكهروكيميائية التي تكون العملية أو العمليات الحادثة فيها هي عمليات عكسية.

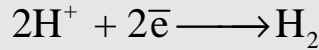
**توضيح :**

- نفترض وجود خلية كهروكيميائية مكونة من قضيبين من البلاتين مغموران في محلول حمض الكبريت، ثم لنفترض أنهما موصلان ببعض من الخارج. في هذه الحالة لن يلاحظ حدوث

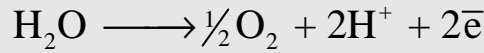
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

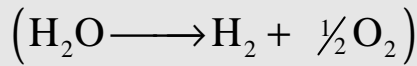
أي تفاعل أو مرور أي تيار كهربائي. ولكن لو وصل القضيبان بمصدر خارجي للتيار الكهربائي فسيلاحظ أن القضيب الموصول بالقطب السالب ستنتج نحوه أيونات الهيدروجين الموجبة ويحدث عنده تفاعل الاختزال التالي :



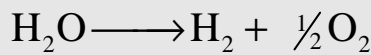
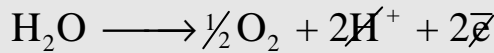
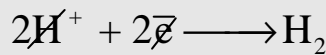
في حين سيحدث عند القضيب الموصول بالقطب الموجب للمصدر الكهربائي تفاعل الأكسدة التالي :



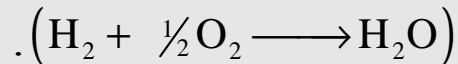
وهذا يعني تصاعد غازي الهيدروجين والأكسجين عند قطبي هذه الخلية حسب المعادلة الكلية التالية :



والنتيجة من جمع التفاعلين السابقين كما يلي :



ومن المعلوم هنا عدم إمكانية حدوث عكس ذلك



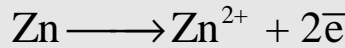
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

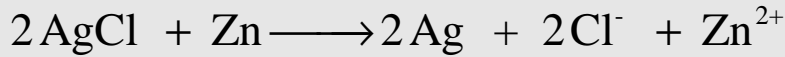
• لو كانت لدينا خلية كهروكيميائية مكونة من قضيبين أحدهما من الفضة المغطاة بكلوريد الفضة (Ag/AgCl) والآخر من الخارصين (Zn)، مغمورين في محلول كلوريد الخارصين الثنائي وموصلين من الخارج ببعض، فإنه سيلاحظ حدوث تفاعل ومرور تيار كهربائي. حيث سيلاحظ عند الفضة/كلوريد الفضة حدوث العملية التالية :



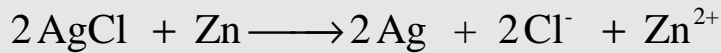
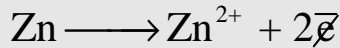
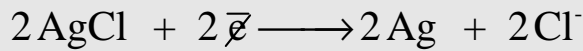
في حين سيحدث للخارصين التفاعل التالي :



ويكون التفاعل الكلي :



وهو مجموع التفاعلين السابقين كما يلي :

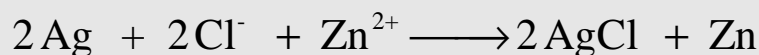


كما أنه لو ساط على هذه الخلية في أي وقت من الأوقات جهد خارجي بحيث تكون قيمته أكبر ولو بقليل من جهد نفس الخلية

## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولكن باتجاه معاكس لاتجاه سريان الإلكترونات، فإن ما سيحدث عند القطبين هو عكس السابق وسيكون التفاعل كما يلي :



لذلك فالجهد الكهربائي لهذه الخلية مرتبط بحدوث العملية العكسية. وفي الخلايا الكهربائية سواءً العكسية أو غير العكسية تحدث عملية الاختزال في المحلول عند القطب الذي تتجه نحوه الإلكترونات هابطةً من الجزء الخارجي للدائرة الكهربائية باتجاه المحلول، في حين تحدث عملية الأكسدة في المحلول، عند القطب الذي تؤخذ منه الإلكترونات صاعدة نحو الجزء الخارجي للدائرة الكهربائية بعيداً عن المحلول. ولذلك يسمى قطب الاختزال (reduction electrode) باسم المهبط (cathode) في حين يسمى قطب الأكسدة (oxidation electrode) باسم المصعد (anode). ولكن تختلف الخلايا العكسية عن الخلايا غير العكسية في الإشارة، وذلك كما يلي :

الخلية غير العكسية	الخلية العكسية		
اختزال	اختزال	العملية	المهبط
-	+	الإشارة	cathode
أكسدة	أكسدة	العملية	المصعد
+	-	الإشارة	anode

## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

## الخلية القياسية

## Standard Cells

نظراً لأن طريقة قياس القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية تعتمد أساساً إلى حد كبير على جهد الخلية المعروفة المستخدمة لذلك لا بد من وجود نوع من الخلايا يعرف بالخلية القياسية وهي الخلية التي تتوفر بها الشروط التالية :

(أ) تكون عكسية

(ب) يكون جهدها (e.m.f) محدداً وثابتاً لا يتغير بالوقت.

(ج) يكون تغير (e.m.f) بالنسبة لدرجة الحرارة صغير جداً  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$

## مثال توضيحي :

خلية دانيال :



نجد أن قيمة (e.m.f) لهذه الخلية تتغير باستمرار نتيجة لانتشار المحاليل داخل بعضها، ومعنى هذا أن مثل هذه الخلية لا تصلح كخلية قياسية.

## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

## أمثلة للخلايا القياسية

أولاً :

خلية ويستون القياسية (المشبعة وغير المشبعة)

The Standard Weston Cell

يمكن الترميز لخلية ويستون القياسية على الصورة :



والشكل (١٢-١) يوضح التركيب الكيميائي لخلية ويستون المشبعة.

الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

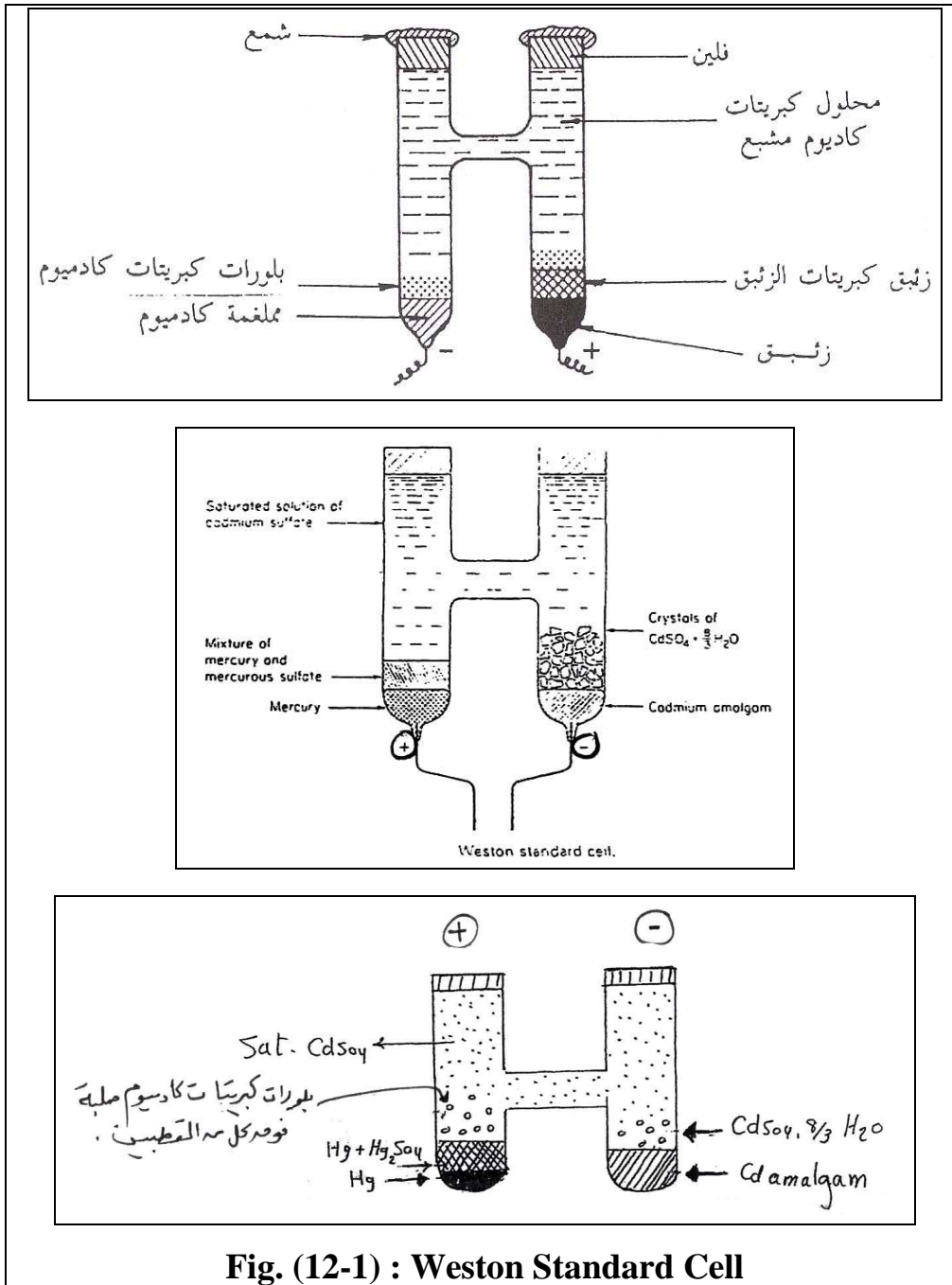


Fig. (12-1) : Weston Standard Cell

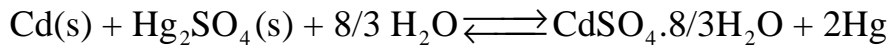
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

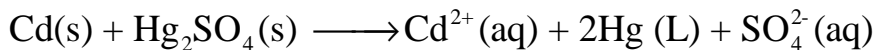
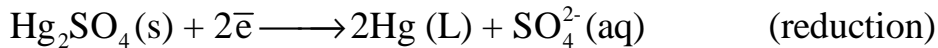
## وصف خلية ويستون القياسية :

تتكون خلية ويستون القياسية من إناء زجاجي على شكل حرف (H)، ويتكون قطبها الموجب (الكاثود) من الزئبق المغطى بعجينة من كبريتات الزئبقوز ( $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) والزئبق (Hg)، ويتكون قطبها السالب من مملغم الكادميوم يحتوي على (12 – 14 %) كادميوم. ويوجد فوق كل من القطبين بلورات من ( $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ) الصلبة ويملاً محتوى الخلية الباقي بمحلول مشبع من كبريتات الكادميوم.

وعند توصيل الخلية فإنها تعطي تياراً بذوبان الكادميوم من المملغم (أنود) وترسيب الزئبق على سطح قطب الزئبق (كاثود) وفقاً للتفاعل التالي :



ويمكن كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال كما يلي :



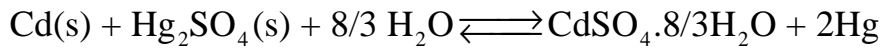
## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزازي

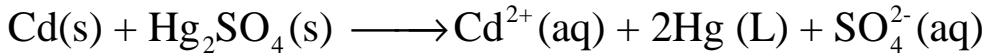
إن القوة الدافعة لخلية ويستون القياسية ( $E_{\text{cell}} = 1.018 \text{ V}$ ) عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ). ومعامل درجة الحرارة يساوي :

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 4 \times 10^{-4} \text{ V}/^\circ\text{C}$$

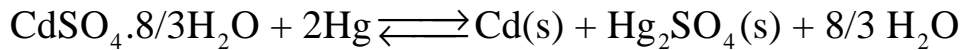
- والتفاعل الكلي التالي هو الذي يحدث عندما تستخدم الخلية كمصدر للتيار الكهربائي :



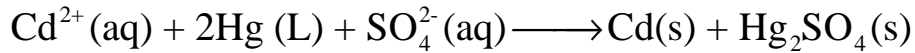
أو باختصار :



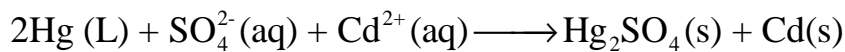
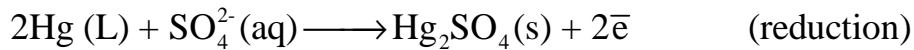
- أما عندما يمر تيار كهربائي داخل الخلية فإن التفاعل العكسي هو الذي يتم أي :



أو باختصار :



وتكون تفاعلات الأكسدة والإختزال على النحو التالي :



## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

### خلية ويستون القياسية الغير مشبعة

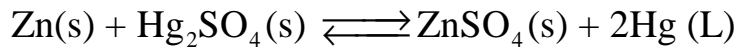
وتشبه خلية ويستون الغير مشبعة خلية ويستون المشبعة باستثناء أنه يستخدم محلول كبريتات الكاديوم المشبع عند درجة حرارة (4 °C) بدلاً من (CdSO<sub>4</sub>.8/3 H<sub>2</sub>O)، وبذلك فإنه عند درجات الحرارة الأعلى من (4 °C) يكون المحلول الإليكتروليتي غير مشبع.

### ثانياً : خلية كلارك القياسية

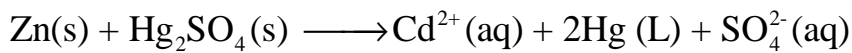
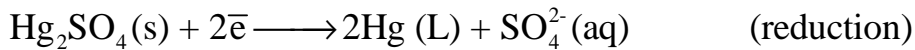
ويمكن تمثيلها بالترميز التالي :



وعند توصيل الخلية فإنها تعطي تياراً بذوبان الخارصين من المملغم (الأنود) وترسيب الزئبق على سطح الزئبق (الكاثود) طبقاً للتفاعل التالي :



ويمكن كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال كما يلي :



**الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

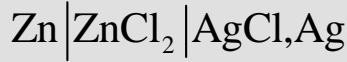
والقوة الدافعة لهذه الخلية القياسية ( $E_{\text{cell}} = 1.4324 \text{ V}$ ) عند  
( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )، ومعامل درجة الحرارة :

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 11.9 \times 10^{-4} \text{ V/}^\circ\text{C}$$

## الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س١) لديك خلية مكونة من قطب الخارصين وقطب الفضة المغطى بكلوريد الفضة، المغمورين في محلول كلوريد الخارصين :



أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية في حالة :  
أ) توصيل القطبين بسلك خارجي.

ب) توصيل الخلية بجهد مضاد أعلى قليلاً من جهد الخلية الجلفانية.

ج) هل الخلية السابقة عكسية؟ لماذا؟

س٢) لديك الخلية التالية :



أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية في حالة :  
أ) توصيل القطبين بسلك خارجي.

ب) توصيل الخلية بجهد مضاد أعلى قليلاً من جهد الخلية الجلفانية.

ج) هل الخلية السابقة عكسية؟ لماذا؟

س٣) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية ويستون القياسية في الحالات التالية :

أ) عند استخدام خلية ويستون القياسية كمصدر للتيار الكهربائي.

ب) عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار أعلى من جهد الخلية الجلفانية.

**الفصل الثاني عشر : الخلايا العكسية وغير العكسية**

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

س٤) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية كلارك القياسية في الحالات التالية :

أ) عند استخدام خلية كلارك القياسية كمصدر للتيار الكهربائي.

ب) عند توصيل الخلية بمصدر خارجي للتيار أعلى من جهد الخلية الجلفانية.